

УДК 662.613

ПРИМЕНЕНИЕ ЗОЛ ТЕПЛОВЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ В БЕТОНАХ

канд. техн. наук, доц. Л.М. ПАРФЕНОВА
(Полоцкий государственный университет)

Анализируется опыт применения зол тепловых электростанций в бетонах. Показано, что влияние зол на физико-механические свойства бетонов определяется химическим составом, содержанием свободного оксида кальция и оксида магния, величиной удельной поверхности. Представлены результаты исследований цементного камня и бетона с добавкой древесной золы. Установлено, что древесная зола обладает высокой водопотребностью; увеличение количества золы приводит к снижению удобоукладываемости бетонной смеси. Установлено, что замена 5 – 10 % цемента золой приводит к снижению прочности бетона на 15 %. Бетоны с добавкой древесной золы имеют более низкую плотность. Введение в бетонную смесь золы в сочетании с добавкой суперпластификатора позволяет при сохранении требуемой подвижности снизить водоцементное отношение и обеспечить прочность бетона на сжатие не ниже контрольного бетона.

Введение. Современные ресурсосберегающие технологии подразумевают широкое использование попутных продуктов промышленности и призваны существенно сократить расход цемента, производство которого отличается высокой энергоемкостью. Особого внимания заслуживают научные разработки, связанные с вопросами утилизации зол-уноса тепловых электростанций в цементах и бетонах.

Теоретические исследования. В бетон могут вводиться золы ТЭС, отвечающие требованиям ГОСТ 25818-91 [1]. Согласно стандарту золы по виду сжигаемого угля подразделяют: на антрацитовые, образующиеся при сжигании антрацита, полуантрацита и тощего каменного угля (А); каменноугольные, образующиеся при сжигании каменного, кроме тощего, угля (КУ); бурогоугольные, образующиеся при сжигании бурого угля (Б). Химический состав зол колеблется в зависимости от месторождений углей. Примерное содержание основных оксидов в золах различных ТЭС: 35 – 60 % SiO_2 ; 15 – 35 % Al_2O_3 ; 1 – 20 % Fe_2O_3 ; 1 – 30 % CaO и небольшое количество MgO , SO_3 , щелочей и других соединений. В зависимости от химического состава золы подразделяются на (низкокальциевые) кислые, содержащие до 10 % оксида кальция, и высококальциевые (основные), содержащие оксида кальция более 10 % по массе. Соотношение компонентов золы предопределяет ее активность и вяжущие свойства. Наличие свободных оксидов кальция и магния является основным критерием, определяющим способность золы и шлака проявлять вяжущие свойства.

Минерально-фазовый состав золы включает неорганическую и органическую составляющие. Неорганическая фаза, в свою очередь, состоит из аморфной составляющей, представленной стеклом и аморфизированным глинистым веществом, и кристаллической, включающей слабоизмененные зёрна минералов исходного топлива (кварц, полевые шпаты и другие термически устойчивые минералы) и кристаллические новообразования, возникшие при сжигании топлива (муллит, гематит, алюмосиликат кальция и др.) [2].

Частицы большинства зол имеют сферическую форму и гладкую остеклованную фактуру поверхности. Однородность частиц различна. Более однородны частицы, состоящие полностью из стекла. Максимальное содержание сферических стекловидных частиц имеют мельчайшие фракции золы. Чем зёрна золы крупнее, тем выше в ней содержание агрегированных, шероховатых, пористых частиц. Имеются частицы, внутренняя часть которых не расплавилась и состоит из мельчайших минеральных и коксовых зёрен. Встречаются и полые шарики в результате вспучивания стекла в момент образования частицы. Размер частиц – от нескольких микрон до 50 – 60 микрон. Могут также образовываться стекловидные частицы неправильной формы. У некоторых частиц поверхность губчатая из-за различного количества пузырьков. Они также могут содержать во внутренней части большое количество кристаллических веществ [3].

Способность стекловидной фазы к гидратации и гидролизу в работе [4] объясняется рыхлой субмикроструктурой и относительно высокой проницаемостью аморфитов, обусловленной пустотами между ионными группировками. Активность промежуточного аморфного вещества стекловидной фазы определяется соотношением глинозема и кремнезема, чем оно больше, тем легче идет процесс гидратации зольного стекла в щелочной и в сульфатно-щелочной среде. В нейтральной среде зольное стекло устойчиво. Отмечается [4], что на гидравлическую активность кальциево-алюмосиликатного стекла, содержащегося в золе, положительно влияют примеси оксидов магния, железа и некоторых других элементов.

Определенной гидравлической активностью в золах, наряду со стекловидной фазой, обладает дегидратированное и аморфизированное глинистое вещество. Активность зависит от минералогического состава глин, входящих в минеральную часть топлива, и повышается при тепловой обработке. С повышением в золе содержания аморфизированного глинистого вещества увеличивается ее водопотребность [4].

Измерения действительной удельной поверхности золы, выполненные в работе [5] по адсорбции азота, показали, что она на порядок выше удельной поверхности цемента. Отмечается, что для золы характерно значительное содержание частиц с мелкими замкнутыми порами, которые являются результатом вспучивания расплавленной минеральной массы газами, выделяющимися при дегидратации глинистых минералов, диссоциации частиц известняка, гипса и органических веществ. Общий объем пор может достигать 60 % объема частиц золы. Высокое содержание микропор в золе и обуславливает высокое значение ее действительной удельной поверхности. С высокой действительной поверхностью золы связаны такие ее свойства, как адсорбционная способность, гигроскопичность, гидравлическая активность.

Удельная поверхность золы составляет $1500 - 3000 \text{ см}^2/\text{г}$. Для плотных бетонов рекомендуются [4] золы с удельной поверхностью не менее $1000 \text{ см}^2/\text{г}$, для ячеистых бетонов – не менее $2500 \text{ см}^2/\text{г}$. У некоторых зол активность может быть повышена при применении дополнительного домола, способствующего разрушению стекловидной оболочки на поверхности зерен.

Средняя плотность золы составляет $1,74 - 2,4 \text{ г/см}^3$, однако плотность отдельных фракций может значительно отличаться от средних значений. Мелкие частицы топлива при пылеугольном сжигании сгорают на лету. При этом на их поверхности образуется плотная оболочка, а внутри они имеют пористую структуру. Пористость частиц объясняется малой насыпной плотностью золы, которая колеблется в пределах $600 - 1300 \text{ кг/м}^3$. Насыпная плотность зависит от вида топлива и температуры сжигания, обычно увеличиваясь с повышением последней [2].

Высококальциевые золы, обладая некоторыми вяжущими свойствами, применяются вместо цемента или для замещения части цемента. Высококальциевые золы являются гидравлически активными благодаря высокому содержанию стекловидной алюмосиликатной фазы, составляющей 40 – 65 % всей массы и имеющей вид частиц шарообразной формы размером 5 – 100 мкм. Прочность камня на основе золы обычно невысока и составляет в среднем около 10 МПа, но из-за нестабильного состава варьирует от 0 до 30 МПа [2; 4].

Приведенные в работе [6] данные показывают, что в мелкозернистом бетоне с частичной заменой портландцемента ЦЕМ I 42,5 высококальциевой золой в количестве 30 % по истечении 1,5 лет при нормальных условиях твердения было выявлено значительное расширение. Кроме этого, характерные деформации расширения выявлены после 55 циклов переменного увлажнения-высушивания при температуре 100°C . При этом морозостойкость у бетона с золой составляла F100 против F200 контрольного состава без золы.

В целом можно отметить, что недостатком высококальциевой золы является неравномерное изменение объема и разрушение материалов как за счет поздней гидратации «пережженных» оксидов кальция и магния в уже затвердевшем материале, так и за счет образования дополнительного количества этtringита и при реакции с глиноземистым компонентом цемента.

Наибольшее распространение для устранения деструктивных явлений при твердении высококальциевых зол находят добавки хлористого кальция, соляной кислоты и других хлоридов, которые в свою очередь могут способствовать развитию коррозии бетона. Также предлагается использовать в составе бетонов микрокремнезем, который призван стабилизировать CaOH . Отмечается [5], что в этом случае возникает другая проблема – необходимость повышения удобоукладываемости бетонной смеси (снижение которой обусловлено высокой водопотребностью SiO_2 , введением пластификаторов). Это приводит к получению высокопрочных бетонов, стоимость которых существенно выше рядовых. Поэтому основным видом золы, вводимой в бетоны, является низкокальциевая зола ТЭС сухого удаления. Она представляет собой преимущественно силикатное стекло, слагающий его аморфный кремнезем химически активен по отношению к Ca(OH)_2 , выделяющемуся при гидратации цемента. Реакция между ними приводит к образованию высокодисперсных гидросиликатов кальция (типа $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) с высокой связующей способностью взамен малопрочного Ca(OH)_2 , а измельчение частиц – к уменьшению размеров пор и снижению проницаемости [7].

Отмечается [4], что пуццолановая реакция начинается поздно (примерно в 7-суточном возрасте) и протекает медленно; основной ее эффект при нормальном твердении бетона проявляется к 3-месячному возрасту, но более интенсивное твердение бетона с золой наблюдается и в более позднем возрасте – до года и более. По данным японских исследователей, прочность при сжатии бетонов, содержащих 190 и 240 кг/м^3 цемента и 30 %-ную добавку золы в 10-летнем возрасте, соответственно в 1,44 и 1,43 раза превышает прочность бетона в возрасте 3 месяца. В итоге прочностной эффект введения золы и экономия цемента, определенные по 28-дневной прочности, оказываются ниже, чем для бетона большего возраста. Тем не менее этот «возрастной» эффект не теряется, а обусловит и дополнительный запас прочности, пониженную проницаемость и, следовательно, повышенную долговечность такого бетона [5].

Замещение части цемента золой приводит к уменьшению усадочных деформаций бетона, которые проявляются при снижении водопотребности бетонной смеси. Уменьшение усадки объясняется тем, что зола адсорбирует из цемента растворимые щелочи и образует устойчивые, нерастворимые алюмосиликаты [7].

Зола, как и другие активные минеральные добавки, способствует повышению сульфатостойкости цементных бетонов. Результаты 10-летних испытаний показали, что бетон, содержащий зольный цемент, более стоек к воздействию морской воды даже по сравнению с бетоном на шлакопортландцементе [5].

Зола также применяется в бетонных смесях в виде микронаполнителя. Она заполняет пустоты между песчинками, увеличивает содержание теста вяжущего и объемную концентрацию твердой фазы в бетонной смеси. Значительный эффект достигается в бетонных смесях с низким расходом цемента, где имеет место явный дефицит дисперсных частиц. Введение золы его ослабляет или ликвидирует, в итоге улучшается зерновой состав цементно-песчаной составляющей, уменьшается расслоение бетонной смеси и повышается однородность бетона. В связи с тенденцией применения в монолитном строительстве все более подвижных смесей с повышенной склонностью к расслоению роль золы особенно возрастает.

При увеличении расхода цемента расслоение бетонной смеси снижается, но повышается тепловыделение твердеющего бетона, что может привести к образованию микротрещин уже на ранних стадиях твердения. Сокращение расхода цемента при введении золы снижает тепловыделение и вероятность образования термических микротрещин, что также улучшает структуру бетона. В массивном бетоне опасность микротрещин существенно возрастает, и положительная роль золы проявляется во всем диапазоне расходов цемента.

Значительный практический опыт применения золы-уноса в бетонах накоплен в гидротехническом строительстве. В настоящее время доказана эффективность замены 25 – 30 % портландцемента золой-уносом для бетонов внутренних зон массивных гидротехнических сооружений и 15 – 20 % для бетона в подводных частях сооружений. В ряде случаев обоснована целесообразность увеличения содержания в гидротехническом бетоне золы-уноса до 50 – 60 % от массы цемента. При замене золой до 40 % цемента при их совместном измельчении прочность бетона через 28 суток близка, а через 60 суток практически равна прочности бетона без добавки [4].

В Беларуси принята Государственная программа строительства энергоисточников на местных видах топлива, а также Программа строительства мини-ТЭЦ. В 2015 году за счет увеличения объемов использования местных видов топлива и возобновляемых источников энергии доля собственных энергоресурсов в балансе котельно-печного топлива составит не менее 28 %, а в 2020 – не менее 32 % [8].

Основу местных видов топлива составляют дрова и топливная щепка, отходы деревообработки и лесозаготовки, а также торф. Использование древесных отходов как альтернативы традиционным видам топлива рассматривается в силу следующих преимуществ: древесные отходы являются CO_2 -нейтральными; относятся к возобновляемым источникам энергии; в их составе практически нет серы; возможность сжигать влажные отходы (до 55 – 60 % влаги); уменьшение эмиссии двуокиси углерода; низкая коррозионная агрессивность дымовых газов; возможность конденсировать влагу дымовых газов и высвободить скрытую теплоту парообразования; низкая по сравнению с ископаемым топливом цена [9].

Расширение практики использования древесных отходов для производства энергии будет приводить к увеличению количества золы, содержание которой колеблется от 0,5 весовых процентов (на сухую массу) для мягких пород древесины, до 4 – 8 весовых процентов для коры [10], которая также характеризуется большим содержанием минеральных примесей (песка, земли, камней).

В настоящее время в республике древесное топливо используется семью мини-ТЭЦ и более тремя тысячами котлов. В установках для сжигания биомассы обычно присутствуют три фракции золы: зольный остаток (подовая зола); зола-уноса из циклонов; зола-уноса из фильтров.

Согласно данным работы [10], при сжигании древесной щепы образуется 60 – 90 % подовой золы, 10 – 30 % циклонной золы-уноса, 2 – 10 % золы-уноса фильтров тонкой очистки.

В таблице 1 показан химический состав золы, получаемой при сжигании отходов древесины.

Таблица 1

Химический состав древесной золы

Фракции древесной золы	Содержание основных оксидов, %				
	CaO	MgO	K ₂ O	P ₂ O ₅	Na ₂ O
Подовая зола	32,6	3,0	6,6	0,9	–
Циклонная зола	32,3	3,2	7,5	1,3	–

Источник: [10].

Согласно приведенной классификации древесная зола относится к высококальциевым золам. Высококальциевой зольной частью с содержанием CaO 15 – 40 % характеризуются также каменные и бурые угли ряда месторождений, многие типы торфа и горючие сланцы. У последних содержание в зольной части CaO составляет 25 – 60 %.

Известны бетонные смеси, содержащие в своем составе такие компоненты, как дисперсные золошлаковые отходы мусоросжигательных заводов, золошлаковые отходы и золы-уноса, в том числе пылевидные фракции, являющиеся отходами тепловых электростанций и котлов, зола от сжигания осадка сточных вод, летучая зола от сжигания твердых городских отходов. В связи с этим актуальным является изучение прочности цементного камня и бетона, содержащих в своем составе добавку древесной золы.

Экспериментальные исследования. Для приготовления золоцементной смеси использовали подовую древесную золу сухого удаления и портландцемент ПРУП «Кричевцементошифер» марки ЦЕМ II/A-III 42,5Н. Приготовление составов выполнялось путем сухого перемешивания портландцемента и золы в соотношениях 90:10, 80:20 и 70:30 соответственно и последующим затворением водой. В качестве пластифицирующей добавки использовался суперпластификатор Стахемент 2000 МЖ 30, Водоцементное отношение принято равным 0,3.

Определение гранулометрического состава золы показало, что содержание зерен размером 0,63 – 0,315 мм составляет 26,2 %; 0,315 – 0,14 мм – 71,1 %; менее 0,14 мм – 2,7 %. Водопоглощение золы составила 55 %, насыпная плотность 600 кг/м³, истинная плотность 2280 кг/м³.

Из полученного золоцементного теста изготавливались кубики с размером ребра 2 см. Образцы хранились в камере нормально-влажностного твердения при температуре 20 ± 2 °С и относительной влажности воздуха не менее 90 %. Кубики испытывались в возрасте 28 суток. Определение подвижности золоцементного теста выполнялось по методике НИИЖБ на мини-конусе, путем измерения распыла конуса после 10 ударов встряхивающего столика. Результаты испытаний представлены в таблице 2.

Таблица 2

Прочность золо-цементного камня

Номер состава	Соотношение компонентов, %		В/Ц	Добавка, % от массы цемента	Распыл мини-конуса на встряхивающем столике после 10 ударов, см	Прочность цементного камня на сжатие	
	цемент	зола				МПа	%)
1	100	—	0,3	—	9	28,0	100 %
2	95	5	0,3	—	8,5	24,68	88,14
3	95	5	0,3	0,3	16	25,02	89,36
4	90	10	0,3	0,3	15,5	25,52	91,14
5	95	5	0,25	0,3	15,0	30,93	110,46

Делая вывод о влиянии древесной золы, следует отметить следующее:

- замена 5 – 10 % цемента золой приводит к снижению прочности цементного камня на 10 – 12 %;
- увеличение количества золы вызывает снижение удобоукладываемости цементного теста в связи с высокой водопотребностью золы;

- введение в золоцементное тесто суперпластификатора Стахемент 2000МЖ30 в количестве 0,3 % от массы цемента увеличивает распыл мини-конуса с 8,5 до 16 см. Введение суперпластификатора позволяет снизить водоцементное отношение и обеспечить увеличение прочности золоцементного камня, так снижение водоцементного отношения с 0,3 до 0,25 привело к росту прочности по сравнению с составом без золы на 10 %.

Результаты исследования показали, что древесная подовая зола используемой фракции, несмотря на высокое содержание оксида кальция (32,6 %), не обладает гидравлической активностью. Ученые отмечают, что гидратации подвергаются в первую очередь зерна золы размером 5 – 30 мкм. Гранулометрический состав используемой золы представлен более крупными частицами. Для повышения гидратационной активности зола должна быть дополнительно измельчена.

Эффективность замены части цемента золой определялась по прочностным характеристикам мелкозернистого бетона, составы которого представлены в таблице 3. Прочность на изгиб и сжатие определяли путем испытания балочек 40×40×160 мм в возрасте 28 суток, хранившихся в нормально-влажностных условиях.

Таблица 3

Прочность мелкозернистого бетона с добавкой древесной золы

Номер состава	Расход материалов, кг на 1 м ³				Добавка, % от массы цемента	В/В	Плотность расч./факт., кг/м ³	Прочность при сжатии, МПа, в возрасте 28 сут	Прочность при изгибе, МПа, в возрасте 28 сут
	цемент	зола	песок	вода					
1	429	—	1469	257	—	0,60	2155/2151	18,87	4,76
2	407	22	1469	257	0,3	0,60	2155/2145	16,24	4,63
3	407	22	1484	236	0,3	0,55	2149/2138	22,44	4,99

Экспериментальные данные показывают, что введение золы в состав бетона приводит к снижению средней плотности. При равном водовяжущем отношении (составы 1, 2) прочность бетона на сжатие и изгиб при замене древесной золой 5 % цемента снижается. Введение суперпластификатора Стахемент 2000МЖ30 позволяет при сохранении заданной подвижности снизить водовяжущее отношение, что приводит к росту прочности золобетона в возрасте 28 суток на 18 % (составы 1, 3).

Закключение. Проведенные исследования показывают, что подовая древесная зола сухого удаления без дополнительного помола по зерновому составу представлена частицами крупнее 0,14 мм. Древесная зола обладает высокой водопотребностью (55 %), поэтому при введении золы в бетонную смесь происходит снижение удобоукладываемости. Бетоны с добавкой древесной золы имеют более низкую плотность по сравнению с беззолым бетоном. Введение в бетонную смесь золы в сочетании с добавкой суперпластификатора позволяет при сохранении требуемой подвижности снизить водоцементное отношение и обеспечить прочность бетона на сжатие не ниже контрольного (беззолного) бетона.

ЛИТЕРАТУРА

1. Золы-уноса тепловых электростанций для бетонов. Технические условия: ГОСТ 25818-91. – Введ. 01.08.2001. – М.: Изд-во стандартов, 1991. – 13 с.
2. Путилин, Е.И. Применение зол уноса и золошлаковых смесей при строительстве автомобильных дорог: Обзорная информация отечественного и зарубежного опыта применения отходов от сжигания твердого топлива на ТЭС / Е.И. Путилин, В. С. Цветков. – М.: Гос. дор. науч.-исслед. ин-т ФГУП «СОЮЗДОРНИИ», 2003. – 57 с.
3. Применение зол и золошлаковых отходов в строительстве / Н.И. Ватин [и др.] // Инженерно-строительный журнал. – 2011. – № 4. – С. 16 – 21.
4. Дворкин, Л.И. Эффективные цементно-золевые бетоны / Л.И. Дворкин, О.Л. Дворкин, Ю.А. Корнейчук. – Ровно, 1998. – 195 с.
5. Дворкин, Л.И. Строительные материалы из отходов промышленности: учеб.-справ. пособие / Л.И. Дворкин, О.Л. Дворкин. – Ростов н/Д: Феникс, 2007. – 360 с.
6. Староверов, В.Д. Золо ТЭС в цементах и бетонах / В.Д. Староверов // Науч.-исслед. работа студентов, аспирантов и молодых ученых СПбГАСУ: сб. науч. тр. студентов, аспирантов и молодых ученых победителей конкурсов 2010 г. – СПб.: СПбГАСУ, 2011. – Вып. 6. – С. 37 – 47.
7. Данилович, И.Ю. Использование топливных шлаков и зол для производства строительных материалов / И.Ю. Данилович, Н.А. Скани. – М.: Высш. шк., 1988. – 73 с.
8. Стратегия развития энергетического потенциала Республики Беларусь: Утв. Постановление Совета Министров Респ. Беларусь от 09.08.2010 № 1180 [Электронный ресурс] / Нац. центр правовой информ. Респ. Беларусь. – Минск, 2010. – Режим доступа: <http://www.pravo.by>. – Дата доступа: 02.09.2010.
9. Гаев, Ф.Ф. Энергетическое использование древесных отходов / Ф.Ф. Гаев [Электронный ресурс] / Справочно-информационная система Отходы.ру. – Режим доступа: <http://www.waste.ru>. – Дата доступа: 26.07.2003.
10. Вильдбахер, Н. Утилизация зол котельных, работающих на древесном топливе / Норберт Вильдбахер. – Минск: Департамент по энергоэффективности Государственного комитета по стандартизации, 2007. – 28 с.

Поступила 19.11.2013

APPLICATION OF ASHES FROM THERMAL POWER STATIONS IN CONCRETE

L. PARFENOVA

The analysis of experience of application of the ashes of thermal power stations in concrete is made. It is shown that influence of ashes on physical and mechanical properties of concrete is defined by a chemical compound, content of free calcium oxide and magnesium oxide, value of a specific surface. Results of research of a cement stone and concrete with the additive of woody ash are presented. It is determined that woody ash possesses a high water demand. The increase in quantity of ash leads to loss of concrete mix workability. It is determined that replacement of 5 – 10 % of cement with ash leads to a 15 % reduction of strength of concrete. Concretes with the additive of woody ash have lower density. Ash input in concrete mix in combination with superplasticizer additive allows to reduce a water-cement ratio and at the same time saves the required fluidity and provides compression strength of concrete not below control concrete sample.